Der histochemische Nachweis der Flavone

Von

Dr. Gustav Klein

Aus dem Pflanzenphysiologischen Institut der Universität Wien
Nr. 173 der zweiten Folge

(Mit 1 Tafel)

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Jänner 1922)

Die natürlichen gelben Beizenfarbstoffe, die Farbstoffe von Hölzern, Rinden, Blättern und Blüten zahlreicher Pflanzen wurden aus praktischen Gründen schon seit etwa 60 Jahren studiert und sind durch die analytischen und synthetischen Arbeiten von Rochleder, Hlasiwetz, Herzig, Kostanecki, Perkin[1] und vielen anderen genauest bekannt. Sie gehören alle zur Gruppe der Flavone von der allgemeinen Formel

O

CO ,

sind untereinander chemisch nahe verwandt und finden sich in der Natur größtenteils als Glykoside. Während nun die Flavonabkömmlinge, die Anthokyane[2] und Anthochlore[3] mikrochemisch schon charakterisiert sind, fehlt uns gerade für diese chemisch bestbekannten Grundstoffe ein histochemischer Nachweis.

---

[1] Die umfangreiche, vielfach bekannte Literatur siehe Czapek, Biochemie der Pflanze, II. Aufl., 3. Bd., Jena 1921, p. 408—427, oder in Abderhalden, Biochemisches Handlexikon, Berlin 1911, Bd. VI, p. 32—74.

[2] Molisch H., Über amorphes und krystallisiertes Anthokyan. Bot. Ztg., 1905, p. 159.

[3] Klein G., Studien über das Anthochlor, I und II. Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien, math.-naturw. Kl., 1920, Bd. 129, Abt. I, 7. und 8. H., und 1921, Bd. 130, Abt. I, H. 6 und 7.

Herrmann[1] untersuchte die Verbreitung des Rutins auf Grund der allgemeinen Eigenschaft der Flavone, mit Alkalien und Erdalkalien tiefgelbe Lösungen zu geben. Das will freilich nicht viel besagen, da Herrmann selbst die Xanthone ebenso nachwies, da ja auch viele andere Stoffe, wie Eiweiß, Gerbstoffe etc.[2] und die farblosen Flavonglykoside, die Shibata[3] nachwies, mit Alkalien gelbe Färbung geben und überdies vielfach mehrere von diesen Stoffen in demselben Gewebe, ja in derselben Zelle vorliegen. Dazu ist die Alkalifäbung viel zu diffus, um damit Lokalisation nachweisen zu können.

Pavolini und Mayer[4] untersuchten die Verteilung des Rutins in *Sophora japonica* mit Hilfe der Dunkelfärbung von Kaliumbichromat und verdünnter Salzsäure. Auch diese Methode ist bestimmt nicht befriedigend. Denn eine Dunkelfärbung besagt ja nichts, zumal Kaliumbichromat mit Gerbstoffen immer braune Fällungen oder doch Färbungen gibt.[5] Diese Methode gibt höchstens bei Pflanzen, deren reichen Flavongehalt man sonst schon kennt, ungefähre Resultate. Tunmann[6] verwendet die Sublimation zum Nachweis des Quercetins in *Podophyllum peltatum*. Nun lassen sich zwar reines Quercetin und auch Quercitrin in schönen Nadeln und mehrere Millimeter hohen Büschen sublimieren; im Präparat gelingt es aber nur manchmal, bei sehr reichhaltigen Drogen. Sonst erhält man infolge der hohen Temperatur, Schmelzpunkt 285°, nur Verkohlung. Überdies sagt die Sublimation nichts über den Sitz des Flavons. Dagegen konnte Molisch[7] das von ihm gefundene Scutellarin, das nach ihm und Goldschmiedt von den anderen Flavonen etwas abweicht, eindeutig mikrochemisch charakterisieren und auch das Saponarin, das durch die Untersuchungen von Barger[8] als Flavon identifiziert wurde, ist durch diesen und Dufour[9] mikrochemisch greifbar.

---

[1] Herrmann O., Nachweis einiger organischer Verbindungen in den vegetabilischen Geweben. I. Diss., Leipzig, 1876.

[2] Klein G., l. c., I.

[3] Shibata K., Bot. Mag. Tokyo, 29, 1916, p. 118, 301 und 1915, p. 123: Untersuchungen über das Vorkommen und die physiologische Bedeutung der Flavonderivate in Pflanzen, I. Mitt.

[4] Pavolini A. F. und Mayer M., Boll. Soc. Botan. Ital., 1909, p. 81.

[5] Molisch H., Mikrochemie der Pflanze. II. Aufl., Jena, 1921, p. 172.

[6] Tunmann O., Pharm. Zentralhalle, 55, 1914 (619).

[7] Molisch H. und Goldschmiedt G., Über das Scutellarin, einen neuen Körper bei *Scutellaria* und anderen Labiaten. Sitzungsber. d. Ak. d. Wiss. in Wien, math.-naturw. Kl., 60. Abt. 1, 1901.

[8] Barger S., Saponarin, ein neues, durch Jod blau gefärbtes Glykosid aus *Saponaria*. Ber. d. d. chem. Ges., Jahrg. XXXV, Heft 7, 1902, p. 1296, und Saponarin, A New Glucoside Coloured Blue with Jodine. From the Transactions of the Chemical Society, 1906, V. 89, p. 1210—1224.

[9] Dufour G., Recherches sur l'amidon soluble et son rôle physiologique chez les végetaux. E. d. Bull. d. l. Soc. vaud. d. scienc. nat., vol. XXI, No. 93.

Alle anderen Flavone sind bisher nicht histochemisch nachweisbar. Den Mangel eines allgemeinen, eindeutigen Nachweises der Flavone hatte ich besonders beim Studium der verwandten Anthochlore,[1] die gelegentlich mit den eigentlichen Flavonen zusammen vorkommen, empfunden und mir zur Aufgabe gesetzt, diese Lücke zu füllen.

Chemische Charakteristik.

Von den allgemeinen, typischen Eigenschaften der Flavone kamen für die histochemische Bestimmung in Betracht: die Löslichkeitsverhältnisse, die charakteristischen Säureverbindungen, die Disazoverbindungen mit Diazobenzolsulfat, die Salze, welche mit Kalium- oder Natriumacetat entstehen, die Fähigkeit, als Beizenfarbstoffe mit Metallsalzen gefärbte Niederschläge zu geben und die Eigenschaft, mit Kupfer- (Fehling'scher Lösung) und Silbersalzen (ammoniakalisches Silbernitrat) schon in der Kälte oder doch in der Wärme Reduktion zu geben.

Mikrochemische Methodik.

1. Die Darstellung der Disazoverbindung sowie der Kali- und Natronsalze konnte nicht ausgenutzt werden.

Die Bildung von Metallniederschlägen wie die Reduktion von Kupfer- und Silbersalzen ließen sich zur näheren Bestimmung der einzelnen Farbstoffe heranziehen, wie später noch gezeigt werden soll.

Die leichte Löslichkeit in Alkali mit tiefgelber Farbe ließ sich zur näheren Prüfung der schon krystallisierten Stoffe verwenden. Nur Molisch[2] konnte die Rotfärbung seiner Scutellarinkrystalle mit Bariumhydroxyd zur sicheren Erkennung verwerten, da dieses als das einzige von allen Flavonen die Rotfärbung zeigt.

Dagegen ließ sich bei der leichten Löslichkeit in Äthyl- und Methylalkohol, mit diesen allein oder in Verbindung mit Alkali, in manchen Fällen auch mit Essigsäure, schöne Krystallisation erzielen, speziell dort, wo die Flavone in großer Menge vorhanden sind (Tabelle I).

---

[1] Klein G., l. c., I und II.

[2] Molisch H., Über das Scutellarin etc., l. c.

Tabelle I.

Krystallisation von Flavonen aus Lösungsmitteln.

Pflanze und Stoff	Organ	Lösungsmittel	Krystallprodukt
Sophora japonica Rutin	Blütenknospen (Gelbbeeren)	Methylalkohol	Mächtige Nadelbüschel und Sphärite (gelbgrün)
Capparis spinosa Rutin	Blütenknospen (Kappern)	»	»
Cornus mas Quercetin	Corolle	»	Gelbe Nadeln
Thuja occidentalis Quercitrin	Blatt	»	Lichtgelbe Sphärite
Petroselinum sativum Apiin	»	»	Lichtgelbe Nadelbüschel
Cytisus scoparius Scoparin	»	»	Lichtgelbe Nadeln
Genista tinctoria Luteolin und Genistein	Blüte und Blatt	»	Lichtgelbe Sphärite
Ruta graveolens Rutin	Blüte	Methyl-alkohol, heiß	Übersät mit grünlichgelben Nadelbüscheln, auch außen
Reseda luteolas Luteolin	Blüte und Blatt	»	Gelbbraune Sphärite im Gewebe
Rhamnus cathartica Rhamnetin	Beeren	»	Licht- und dunkelgelbe Sphärite und Nadelbüschel
Cheiranthus Cheiri Quercetin	Blüten	»	Schöne gelbe Nadelbüschel
Sophora japonica Rutin	Blütenknospen	»	Übersät mit einfachen, gelbgrünen Nadelbüscheln und Sphäriten
Viola tricolor, wild, Rutin	Blüte	»	Schöne gelbe Nadelbüschel am Rande des Präparates
Viola tricolor, gelbe Gartenform Rutin	»	»	Voll mächtiger gelber Sphärite
Fagopyrum esculentum Rutin	Blatt	»	Gelbe Nadelbüschel
Cornus mas Quercetin	Kelch	»	Gelbe Nadeln

Pflanze und Stoff	Organ	Lösungsmittel	Krystallprodukt
Trifolium pannonicum	Corolle	Methyl-alkohol, heiß	Tiefgelbe Sphärite und Nadelbüschel
Trifolium medium Quercetin	»	»	»
Populus pyramidalis Chrysin	Winter-knospen	»	Sehr viele tiefgelbe Schollen
Delphinium consolida Kämpferol	Blüte	»	Farblose, gelbe Nadelbüschel und große Einzelkrystalle
Vitex litoralis Vitexin	Blatt	»	Braune Sphärite
Viola tricolor Rutin	Corolle	Methylalkohol Ammoniak	Mächtige dunkelgelbe Sphärite
Trifolium pannonicum Quercetin	»	»	Orangegelbe Nadelbüschel
Cornus mas Quercetin	Kelch	»	Gelbe Sphärite
Populus pyramidalis Chrysin	Winter-knospen	»	Sehr zarte, gewundene, gelbe Nädelchen
Viola tricolor Rutin	Corolle	5 $^0/_0$ alkoh. KOH	Mächtige gelbe Nadelbüschel
Cheiranthus Cheiri Quercetin	»	»	Gelbe Nadelbüschel
Pirus malus Quercitrin	Rinde	»	Sehr viele gelbe Sphärite
Cornus mas Quercetin	Kelch	»	Gelbe Schollen und Nadelbüschel
Reseda luteola Luteolin	Corolle	»	Dunkelgelbe Tetraeder
Populus pyramidalis Chrysin	Winter-knospen	Ammoniak	Gelbe Nadelbüschel und sehr viele gekrümmte Nadeln
Reseda luteola Luteolin	Corolle	»	Gelbe Sphärite
Quercus tinctoria Quercetin	Rinde	Essigsäure, heiß	Tiefgelbe Nadelbüschel und Garben
Globularia Alypum Rutin	»	»	Gelbe Nadeln

Pflanze und Stoff	Organ	Lösungsmittel	Krystallprodukt
Leucojum vernum	Blüte und Blatt	Essigsäure, heiß	Dichtes Geflecht von gelben Nadelbüscheln
Gagea lutea	»	»	Dunkelgelbe Sphärite und Nadelbüschel
Saponaria officinalis Saponarin	»	»	Farblose Krystallbüschel + J + JK blau
Cassia angustifolia Isorhamnetin	Sennesblätter	»	Sehr viele tiefgelbe Sphärite
Anthemis nobilis Apiin	Blatt	»	Lichtgelbe Nadelbüschel und Sphärite + HNO_3 orangerot
Rhus Cotinus Fisetin	Fisetholz	Aceton	Dunkelgelbe Sphärite

Allgemein und lokalisiert ist es freilich so nicht möglich, die Flavone nachzuweisen.

2. Wohl aber gelang es, von dem Gedanken ausgehend, daß die Flavonkörper einerseits in Säuren unlöslich sind, andrerseits vielfach krystallisierte Säureprodukte geben, mit der Säuremethode die Flavone durchwegs einheitlich inner- und außerhalb des Gewebes zu krystallisieren.

Schwefelsäure gab weder als solche, noch in Eisessigmischung (wie sie Perkin zur Darstellung des Sulfates anwandte) gute Resultate; denn verdünnt wirkt sie nicht, da der Eisessigüberschuß die Flavone löst, und konzentriert zerstört sie das Gewebe.

Schon Molisch hat bei der Untersuchung des Scutellarins mit Salzsäure Krystalle erhalten und darauf seinen Nachweis gegründet, indem er das Material in 1% Salzsäure kochte oder eine Stunde in 10% einlegte oder mit Salzsäuredampf in geschlossenen Dosen behandelte. Ich konnte nun feststellen, daß bei allen Flavonen mit den Halogensäuren Krystallisation eintritt, am schnellsten und sichersten mit Salzsäure, langsamer mit Bromwasserstoff- und der leicht zersetzlichen Jodwasserstoffsäure. Das Einlegen in Säure erwies sich nicht günstig, da die verdünnten Säuren zu langsam oder gar nicht wirken, die konzentrierten aber das Gewebe zu sehr zerweichen und die Krystalle nicht an Ort und Stelle entstehen. Überdies gelingt die Krystallbildung so nur bei reichlich vorhandenem Flavon (*Viola*, *Rhamnus*, *Sophora*, Tabelle II).

Tabelle II.

Darstellung des Violaquercitrins bei verschiedener Säurekonzentration im Röhrchen.

Reagens	Zeit der Einwirkung	Temperatur	Erhaltenes Krystallprodukt
10 % HCl	48^h	Kalt	Tausende von gelben Tropfen
»	1^h	80°	Im farblosen Gewebe das Flavon zu gelbbraunen Massen zusammengeschlossen
Konz. HCl	24^h	Kalt	Teilweise Sphärite, sonst große Schollen
»	10^m	80°	Größtenteils schöne Nadelbüschel
HCl-Dampf	48^h	Kalt	Teilweise Sphärite, sonst gelbe Massen
»	1^h	80°	Mit Sphäriten übersät
HCl-Dampf am Sublimationsring	$^1/_2{}^h$	40°	Mit schönen Nadelbüscheln übersät

Dagegen hat sich das Einwirkenlassen in Dampfform vorzüglich bewährt. Ich verwende dazu einen Sublimationsring. Auf einen hohlen Objektträger kommen einige Tropfen rauchende Salzsäure, darüber ein 4 bis 6 *mm* hoher Glasring und auf diesen das Deckglas mit einem Gewebsstückchen oder Schnitte. Die fertigen Objektträger kommen in einen Trockenschrank bei 40° C. Höher darf die Temperatur nicht steigen, da die Salzsäure zu schnell abdampft und überdies die Präparate sehr dunkel (braun bis schwarz) werden. Nach $^1/_4$ bis $^1/_2{}^h$ ist die Salzsäure nahezu abgedampft und die Flavone immer krystallisiert. Diese Methode hat den großen Vorteil, daß sie ganz mikrochemisch ist, das Arbeiten mit größeren Mengen rauchender HCl vermeidet und kleine Gewebsstückchen zur Probe genügen. Dazu kann man eine ganze Serie von Reaktionen zugleich im Trockenschrank durchführen.

Der in der Wärme einwirkende HCl-Dampf scheidet die Flavone an Ort und Stelle ab, so daß man die ursprüngliche Verteilung vor sich hat. Nach dem Abdampfen hat man die Schnitte nur mehr feucht auf dem Deckglas. Man kann nun direkt auf dem Ring oder nach Übertragung auf einem anderen Objektträger untersuchen. Die Präparate sind meist durchsichtig genug. Sollten sie infolge vorhandener Gerbstoffe etc. zu dunkel geworden sein, hellt man mit

Chloralhydrat-HCl (5 T. wässeriges Chloralhydrat + 2 T. HCl) auf. Reines Chloralhydrat löst die Flavone mehr oder weniger auf.

Bei Einwirkung von Jodwasserstoff färbt das durch Zersetzung freiwerdende Jod die Zellelemente tiefbraun, respektive das JH die Zellulosemembranen violett, weshalb man vor dem Untersuchen zuerst mit H_2O oder Glyzerin waschen muß. Dann findet man die gelben Nadelbüscheln meist auf violettem Grund.

Die Form und Farbe der krystallisierten Flavone richtet sich nach ihrer Konzentration und der Reaktionstemperatur. Bei höherer Flavonkonzentration bilden sich meist Sphärite, bei geringerer Nadelformen. Bei höherer Temperatur (50 bis 60°), also energischerem Einwirken entstehen fast nur Sphärite oder Schollen, die vielfach braun sind, bei langsamem Einwirken die charakteristischen Nadelkugeln, -büschel etc. von schön gelber Farbe. Besonders bei gelben, carotinhaltigen Blüten ist das Bild sehr schön. Das Carotin gibt mit den Salzsäuredämpfen eine schöne beständige Blaufärbung wie mit Schwefelsäure und man sieht darin die gelben Flavonspieße zwischen und über dem blau gefärbten Carotin, da dieses meist im Grundgewebe, das Flavon in der Epidermis liegt (*Viola*, *Cheiranthus*, *Ruta*). Die Produkte der einzelnen Halogensäuren sind bei gleichen Bedingungen immer gleich, untereinander aber deutlich verschieden und sehr charakteristisch. So bildet *Viola tricolor* mit HCl schöne Büschel von gelben Spießen, mit HBr sehr schöne, feine, schwach gelbe Dendrite und Büschel aus langen, feinen Nadeln und mit HJ immer tiefgelbe Nadelbüschel.

Zum Durchprüfen wurde nur mit HCl gearbeitet, HBr und HJ nur zum Vergleich herangezogen. Eine andere Frage ist die, welche chemische Zusammensetzung die gebildeten Produkte haben. Sind es die reinen Flavone, die durch die Säure abgeschieden werden oder sind es Säureprodukte? Die bei den einzelnen Halogensäuren verschiedene Form und Farbe der Krystalle sprechen für letzteres.

Nun zersetzen sich die Halogenverbindungen relativ leicht in Wasser. In den Salzsäurepräparaten konnte hier keine Zersetzung bemerkt werden, wohl aber bei den beiden anderen. Die lichtgelben HBr-Präparate verfärben sich bei Wasserzutritt in Gelbbraun bis Braun und krystallisieren von den feinen Nadelbüscheln in Schollen um, die HJ-Krystalle lösen sich. — Freilich bilden einige Flavone aus Konstitutionsgründen (Chrysin, Apigenin und Kämpferol) keine Säureprodukte und ließen sich hier trotzdem krystallisieren. — Die Frage läßt sich natürlich auf diesem qualitativen Wege nicht entscheiden und ist für diese Zwecke auch nicht wesentlich. Sicher ist, daß die in Glykosidform vorliegenden Flavone bei der Säurebehandlung nicht gespalten werden, wie die Vergleichsreaktionen in der folgenden Tabelle III zeigen.

Histochemische Untersuchung.

Mit der beschriebenen Methode wurden zuerst die Pflanzen mit genau bekannten Flavonen untersucht (Tabelle III), dann, soweit es möglich war, die Literaturangaben über chemisch weniger genau studierte Flavonvorkommen überprüft (Tabelle IV); schließlich wurden viele gerade erreichbare Pflanzen unserer Flora, von denen bisher kein Flavon bekannt war, daraufhin angesehen und in einer ansehnlichen Zahl Flavone gefunden (Tabelle V). Dann zeigte es sich, daß nicht nur frische, sondern auch getrocknete Pflanzen zum Nachweis herangezogen werden können, ein neuerlicher Beweis für die Brauchbarkeit der Methode. Man braucht die trockenen Proben nur vorher mit warmem Methylalkohol zu durchfeuchten und feucht zur Probe aufzustellen. So konnten in den meisten Fällen bei 50 bis 70 Jahre altem Herbarmaterial und Drogen die Flavone nachgewiesen werden, freilich nicht so schön wie an frischen. Man erhält meist Drusen im Gewebe und Nadeln oder Nadelbüschel von dem durch den Alkohol gelösten Flavon am Rande des Präparates.

Es war nun das Bestreben, die krystallisierten Körper als Flavone zu identifizieren und womöglich ihre Zugehörigkeit zu den einzelnen Individuen der Flavongruppe festzustellen.

Zur Identifizierung wurden jedesmal die Löslichkeitsverhältnisse, und zwar hauptsächlich in Methyl- oder Äthylalkohol, Essigsäure, Äther, Ammoniak, Bariumhydroxyd und Chloralhydrat herangezogen. In Äther sind alle Flavone im Gegensatz zu eventuell störenden Anthrachinonen unlöslich, in Alkohol alle zumindest in der Wärme leicht löslich, in Essigsäure verschieden, aber meist in der Hitze löslich, in Ammoniak immer sofort mit tiefgelber bis orangegelber Farbe; in Bariumhydroxyd sind sie meist unlöslich, werden aber dunkelgelb bis braun gefärbt (im Gegensatz zum Scutellarin, das rot wird), in Chloralhydrat werden sie immer tiefgelb, manche sind ziemlich gut, manche wenig löslich, nach einigen Tagen sind sie aber immer mehr minder abgeschmolzen, im Gegensatz zum Hesperidin, von dem sie ja auch durch die leichte Löslichkeit in Alkohol und Essigsäure unterschieden sind.

Zur näheren Charakteristik der einzelnen Flavone wurde die Färbung mit Eisenchlorid (5 % alk. $FeCl_3$), die Bleiacetatfällung (alk. gesättigte Bleiacetatlösung) sowie die Reduktion von Fehlingscher Lösung und 1 % ammoniakalischer Silbernitratlösung benutzt. Bei den bekannten Flavonen wurden die Resultate mit den makrochemischen Angaben fast immer in Einklang gefunden. Wie die Tabelle zeigt, können die bekannten Flavone mit wenigen Proben histochemisch nachgewiesen werden. Freilich kommen manchmal in derselben Pflanze und auch im selben Organ mehrere Flavone zusammen vor; dann ist ein Auseinanderhalten der einzelnen chemischen Individuen nicht möglich.

Tabelle

Flavon	Farbe	Pflanze	Organ	Krystallprodukt mit Salzsäure
Quercetin 1, 3, 3', 4'-Oxyflavonol	Zitron-gelb	*Quercus tinctoria*	Rinde	Tiefgelbe Nadein, Plättchen und Sphärite
		Rhus colinus	»	Sphärite und braune Schollen
		Cheiranthus Cheiri gelb	Blüte	In den Papillen schöne gelbgrüne Kugelbüschel
		Prunus spinosa	»	Geibe Nadelbüschel und Sphärite
		Trifolium repens	»	»
		Ailanthus glandulosa	Blatt	Übersät mit gelbbraunen Sphäriten
		Hippophaë rhamnoides	Beere	Gelbe Nadelbüschel und Sphärite
Quercitrin-Quercetin-rhamnosid	Licht-gelb	*Aesculus Hippocastanum*	Blatt	Gelbliche Sphärite
		»	Blüte	Sehr viele gelbe Büschel mit geraden und krummen Nadeln
		Humulus lupulus	Blatt	Gelbbraune Sphärite
		Fraxinus excelsior	»	Gelbe Sphärite
		Thea chinensis	»	Voll gelber Sphärite
		Calluna vulgaris	»	Gelbbraune Sphärite und Krystallbüschel
		Thuja occidentalis	»	Im Blatt gelbe Sphärite, außerhalb lichtgelbe Nadelbüschel

* Erklärung: † bedeutet wenig, †† ziemlich

III.

Menge	Fe Cl_3	Bleiacetat	Ba $(OH)_2$	Fehlingsche Lösung	Ammon. AgNO_3	Anmerkung
††††	Dunkelgrün	Ziegelrot	Dunkelgelb, ungelöst	Heiß reduziert		In der Droge nur Quercetin
††	»	»	»	»	»	Droge
†††	Schwarzgrün	»	»	»	»	HBr: rotgelbe Büschel; frisch und Herbar, neben Isorhamnetin
††	»	»	»	»	»	»
†††	Braungrün	»	»	»	»	Frisch
†††	Dunkelgrün	»	»	»	»	»
††	»	»	»	»	»	Frisch und Droge
††	Dunkelgelb	Tiefgelb	Dunkelgelb, ungelöst	Schwach	Stark	Frisch
††††	»	»	»	»	»	Frisch und Herbar
††	»	»	»	»	»	Frisch
††	»	»	»	»	»	»
†††	»	»	»	»	»	Trockene Handelsware
††	»	»	»	»	»	Frisch und Herbar
††	Gelb bis Braungrün	Tiefgelb	Grünlich	Teilweise schon kalt reduziert		Alk. NH_3 grünlich, nach Perkin ist noch ein anderes Flavon vorhanden

viel, ††† viel, †††† sehr viel Flavon.

Flavon	Farbe	Pflanze	Organ	Krystallprodukt mit Salzsäure
Quercetin und Quercitrin	Zitrongelb	*Pirus malus*	Rinde und (Blatt)	Große, sehr schöne, zitrongelbe Garben und Nadelbüschel (vereinzelte Sphärite)
		Viola odorata	Blüte	Gelbe Nadelbüschel und Sphärite
		Crataegus oxyacantha	Blüte	Große gelbe Sphärite und Nadelbüschel
		Allium Cepa	Zwiebelschuppe	Zellen erfüllt mit tiefgelben Sphäriten und auch Nadelbüschel
		Rumex obtusifolius	Fruchtschwielen	Übersät mit gelben Sphäriten
Rutin = Sophorin = Violaquercitrin = Myrticolorin = Quercetindirhamnosid	Hellgelb-gelbgrün	*Ruta graveolens*	Blüte	Auf blauem Grunde schöne gelbgrüne Nadelbüschel
		Sophora japonica (chines. Gelbbeeren)	Blütenknospen	Voll mächtiger dunkelgelber Sphärite und Nadelbüschel
		Capparis spinosa (Kappern)	»	»
		Viola tricolor	Blüte	Herrliche gelbe Nadelbüschel, die dunkelgelben Blüten voll Sphärite Fig. 3
		Fagopyrum esculentum	Blatt	Dunkelgelbe, feine Nadelkugeln und gelbbraune Sphärite
		Polygonum convolvulus	»	Sehr viele gelbe Sphärite
		Globularia Alypum	»	»
		Eucalyptus macrorhyncha	»	»
Rhamnetin = Quercetinmonomethyläther zusammen mit Xanthorhamnin = Rhamnetinrhamnogalaktosid	Tiefzitrongelb	*Rhamnus cathartica* (Kreuzbeeren)	Beere	Eigelbe Büschel, Garben und Sphärite HBr und HJ orange

Menge	$Fe\,Cl_3$	Bleiacetat	$Ba(OH)_2$	Fehlingsche Lösung	Ammon. $AgNO_3$	Anmerkung
††† (†)	Dunkelgelb oder dunkelgrün	Dunkelgelb oder ziegelrot	Dunkelgelb	Heiß reduziert		In manchen Rinden ist Quercetin, in anderen Quercitrin, Fig. 7
††	Dunkelgelb, dann grün	Dunkelgelb, dann orange	»	»	»	Wohl beide Stoffe zusammen vorhanden
†††	Braungrün	Braungelb	Braun	»	»	» Herbar
††††	»	»	Dunkelgelb	»	»	H Br mächtige, gelbbraune Rosetten, HJ gelborange Schollen
†††	»	»	»	»	»	Herbar
†††	Dunkelgrün	Orangegelb	Gelbbraun ungelöst	Heiß	Kalt reduziert	Frisch und Herbar
††††	Olivgrün	Orange	»	»	»	Auch im Blatt
†††	»	»	»	»	»	Blatt voll kleiner brauner Sphärite
††††	»	Orangegelb	»	»	»	HBr lange, dünne, lichtgelbe Krystallbäumchen, Fig. 4. HJ orangegelbe starke Nadeln
†††	»	»	»	»	»	—
†††	»	»	»	»	»	—
††	Braungrün	Orange	»	»	»	Herbar
††	Dunkelgrün	Orangegelb	»	»	»	Droge
††††	Braun	Orange	Dunkelgelb ungelöst	Warm	Kalt reduziert	NH_3 löst orange, neben Rhamnetin auch viel Kämpferol, Fig. 5

Flavon	Farbe	Pflanze	Organ	Krystallprodukt mit Salzsäure
Isorhamnetin	Gelb	*Cheiranthus Cheiri* *Trifolium pratense* *Cassia angustifolia* (Sennablätter)	Blüte » Blatt	Gelbgrüne Nadelkugeln Voll gelber Sphärite » » »
Ein Quercetinmethyläther	—	*Tamarix gallica*	Blüte und Blatt	Große und viele kleine Sphärite
Myricetin = 5'-Oxyquercetin	Hellgelb	*Rhus Cotinus* *Rhus coriaria* *Pistacia lentiscus* *Arctostaphylos uva ursi*	Blatt » Galle Blatt	Gelbe Sphärite » » » » Gelbe Nadelbüschel und Garben
Fisetin = 3, 3', 4'-Trioxyflavonol	Zitrongelb	*Rhus Cotinus* *Schinopsis Balonsae (Quebrecho colorado)*	Holz »	Dunkelgelbbraune Sphärite » »
Apigenin = 1, 3, 4'-Oxyflavon neben Apiin = Apigenindiglucosid und einem Oxyapiinmethyläther	Gelblichweiß, farblos	*Matricaria Chamomilla* *Anthemis nobilis* *Petroselinum sativum* *Apium graveolens*	Blüte » Blatt und Blüte »	Lichtgelbe Nadelbüschel Lichtgelbe Sphärite Lichtgelbe Nadelbüschel und gelbe Sphärite »
Chrysin = 1, 3-Dioxyflavon	Gelb	*Populus*-Arten	Winterknospen	Meist eine Unzahl von tiefgelben Schollen, vereinzelt feine Nadeln

Menge	$Fe\,Cl_3$	Bleiacetat	$Ba(OH)_2$	Fehling-sche Lösung	Ammon. $Ag\,NO_3$	Anmerkung
†††	Schwarz-grün	Orange-gelb	Gelb ungelöst	Heiß reduziert	Kalt	Neben Quercetin
†††	»	»	»	»	»	Frisch und Herbar
††	»	»	»	»	»	Droge (1875)
††	Gelbgrün	Dunkel-gelb	Gelb ungelöst	Heiß reduziert	Kalt	—
††	Braun-schwarz	Gelb-braun	Gelb ungelöst	Heiß reduziert	Kalt	+ NH_3 oder verdünnte KOH
††	Blaugrün	»	»	»	»	Gelbgrün-Blauviolett
††	Dunkel-grün	»	»	»	»	—
†††	»	»	»	»	»	—
††	Grün-schwarz	Orange-rot	Gelb-braun	Heiß reduziert		Droge
††	»	»	Un-gelöst	»	»	»
††	Schwarz-braun	Dunkel-gelb	Gelb ungelöst	Heiß reduziert	Kalt	Droge und frisch, HNO_3 gelb gelöst
††	Rotbraun	»	»	»	»	Droge, HNO_3 orangegelb
††	»	Gelb-braun	»	»	»	HNO_3 orangegelb, NH_3 orangerot
†††	»	»	»	»	»	» Siehe p. 19
††††	Schmutzig-violett	Dunkel-gelb	Tiefgelb	Heiß reduziert		Sehr störend das viele Harz, Populin und Salicin

Flavon	Farbe	Pflanze	Organ	Krystallprodukt mit Salzsäure
Luteolin = Oxyapigenin = 1, 2, 3', 4'-Oxyflavon	Gelb	*Reseda luteola*	Blüte und Blatt	Gelbbraune Nadelbüschel und Sphärite, an der Oberseite wenig, unten viel
		Digitalis purpurea	Blatt	Voll gelber Sphärite
Genistein	Farblos	*Genista tinctoria*	Blüte und Blatt	Gelbbraune Nadelbüschel und große gelbe Sphärite
Morin-1, 3, 3', 4'-Oxyflavonol	Farblos	*Chlorophora tinctoria* *Morus tinctoria*	Gelbholz	Dunkelgelbe Sphärite und lichtgelbe Nadeln
Vitexin	Zitrongelb	*Vitex litoralis*	Blatt	Gelbe Sphärite
Als Glykosid Saponarin	Schwachgelb	*Saponaria offic.*, *Gagea lutea*, *Bryonia dioica* etc.,	Blatt	Gelbliche Sphärite und lichtgelbe Nadelgeflechte
		Madotheca platyphylla	Thallus	„
Scoparin = Methoxyvitexin	Hellgelb	*Cytisus scoparius*	Blatt	Lichtgelbe Sphärite und bräunliche Nadelbüschel
Kämpferol = 1, 3, 4'-Oxyflavonol	Hellgelb	*Delphinium consolida*	Blüte	Lange gelbe Nadelbüschel und sehr viele Sphärite
		Prunus spinosa	„	Gelbe Nadelbüschel und Sphärite
		Rhamnus cathartica	Beere	„
		Alpinia officinarum	Rhizom	Gelbe Sphärite
		Polygonum tinctorium	Blatt	Lichtgelbe Sphärite
Robinin, Rhamnoglykosid	Hellgelb	*Robinia pseudacacia*	Blüte	Lichtgelbe Nadeln und Sphärite
Lotoflavin im Nitrilglykosid Lotusin	Gelb	*Lotus arabicus*	Blüte und Blatt	Orangegelbe Krystallklumpen
Scutellarin	Gelb	*Scutellaria*-Arten	Blatt	Gelbe Nadelbüscheln

Menge	$Fe\,Cl_3$	Bleiacetat	$Ba(OH)_2$	Fehlingsche Lösung	Ammon. $Ag\,NO_3$	Anmerkung
†††	Gelbgrün	Gelb-orange	Dunkelgelb ungelöst	Heiß	reduziert	HJ goldgelbe Nadeln, Fig. 8, NH_3 orangegelb gelöst und umkrystallisiert
††	Olivgrün	»	»	»	»	H_2SO_4 orangerot
†††	Gelb-braun-grün	Gelb	Gelb	Heiß	reduziert	Neben Luteolin, das aus NH_3 umkrystallisiert
††	Dunkel-oliv	Orange-gelb	Gelb	Kalt	reduziert	Droge
††	Braunrot, dann braun-grün	Gelb	Gelb	Heiß	reduziert	Herbar
†††	Rötlich-braun	Dunkel-gelb	Dunkel-gelb	Heiß	reduziert	Frisch, HCl gelb lösend, H_2SO_4 gelb lösend mit blauer Fluoreszenz, J blau. Siehe p. 22
†	Braun-schwarz	Braun	Braun	Heiß	reduziert	+ KOH gelbgrün gelöst + H_2SO_4 gelbgrün gelöst
†††	Schwarz-grün	Orange-gelb	Dunkel-gelb-braun	Kalt	reduziert	—
††	»	»	»	»	»	Neben Quercetin
†††	»	»	»	»	»	Neben Rhamnetin
††	»	»	»	»	»	Trocken
††	»	»	»	»	»	Herbar
†††	Schwarz-grün	Orange-gelb	Dunkel-gelb-braun	Kalt	reduziert	Frisch
†††	Braun	Orange	Orange	Kalt	reduziert	HCl löst hellgelb und läßt gelbe Sphärite ausfallen
†††	Tiefgrün	Rot	Rot + Br grün	Heiß	reduziert	Siehe Molisch, l. c.

Tabelle IV.

Pflanzen mit bekannter, aber noch nicht näher studierter Flavonart.

Pflanze	Organ	Menge	Krystallprodukt	Anmerkung
Acer pseudoplatanus	Blüte	††	Gelbe Sphärite, aus Krystallplättchen bestehend	Fe Cl_3 dunkelgrün, Bleiacetatat gelb krystallisiert, Ba $(OH)_2$ orangegelb
Capsella bursa pastoris	»	††	Dunkelgelbe Sphärite	Fe Cl_3 gelb, Bleiacetat gelborange
Hypericum perfoliatum	Blatt	††	Gelborange Sphärite	Fe Cl_3 gelbbraun, Bleiacetat gelbrot
Leucojum vernum	Blüte und Blatt	††	Gelbbraune Sphärite	NH_3 tieforange
Lonicera Caprifolium » *Xylosteum*	» » »	†	» »	—
Rosa, gelbe Gartenformen	Blüte	††	Viele gelbe Sphärite	Fe Cl_3 olivgrün, Bleiacetat orangegelb
Rhamnus cathartica	Rinde	†	Grünlichgelbe Sphärite	Rhamnofluorin
Robinia pseudacacia	Blatt und Rinde	†††	Sehr schöne tiefgelbe Nadelbüschel	Acacetin
Verbena sp.	Blatt	††	Große gelbe Sphärite	Fe Cl_3 dunkelgelb, Bleiacetat dunkelgelb, Quercitrin?

Tabelle V.

Pflanzen mit neu gefundenem Flavonvorkommen.

Pflanze	Organ	Menge	Krystallisationsprodukt	Fe Cl_3	Bleiacetat	Reduktion	Anmerkung
Aconitum Lycoctonum	Blüte	†††	Schöne, dunkeloranggelbe Nadelbüschel und Sphärite	Gelbgrün	Orange-gelb	Kalt	Ba $(OH)_2$ tiefgelb
Aconitum Napellus	»	††	—	»	»	»	» »
Acacia rostellifera	Blatt	††	Gelbe Sphärite	—	—	—	—
Aesculus Hippocastanum	Frucht-schale	††	Übersät mit kleinen gelbbraunen Sphäriten	Gelb	Gelb	Heiß	Wohl Quercitrin
Anagallis arvensis	Blüte	††	Gelbe Sphärite	—	—	—	—
Aucuba japonica	Blatt	†††	Gelbe und grüne Blattstellen voll gelber Doppelbüschel	Grün	Dunkel-gelb	Heiß	Siehe p. 22
Castanea vesca	Frucht-schale	†††	In den Emergenzen sehr viele gelbbraune Sphärite	Tiefgelb	Tiefgelb	»	—
Chamaenerion palustre	Blüte, Blatt	††††	Schöne gelbe Nadelbüschel, meist gelbbraune Sphärite	Gelb	Gelb	»	Quercitrin, frisch und Herbar
Alchemilla alpina	Blüte	†††	Bedeckt mit kleinen gelben Sphäriten	Braun-grün	»	»	—
Convolvulus arvensis	»	†††	Voll gelber Nadelbüschel und Sphärite	Grüngelb	»	Ag NO_3 kalt	—

Pflanze	Organ	Menge	Krystallisationsprodukt	Fe Cl_3	Bleiacetat	Reduktion	Anmerkung
Convolvulus tricolor var. *subcoeruleus*	Blüte und Blatt	†††† †	Übersät mit gelben Sphäriten	Braun-grün	Orange-gelb	Schon kalt	Ba $(OH)_2$ dunkelgelb, ungelöst
Digitalis ambigua und *lutea*	Blüte	††	Viele gelbe Sphärite	Gelb-grün	Gelb-orange	Heiß	Wohl Luteolin
Gentiana germanica	»	††	Schöne gelbe Nadelbüschel	—	—	—	Derselbe Körper, den Molisch fand [1]
Gentiana austriaca	»	††	Gelbe Sphärite	Gelbgrün	Gelb-orange	Heiß	»
Godelia sp.	»	†††	Große gelbe Nadelbüschel und Sphärite	Grün	Gelb	Kalt	In NH_3 tiefgelb umkrystallisiert
Lathyrus silvester	»	†	Gelbe Nadelbüschel	—	—	—	—
Lysimachia vulgaris	»	††	Gelbe Sphärite und Nadel-büschel	Gelb-braun	Orange	Warm	—
Lotus corniculatus	»	†††	Sehr schöne dunkelgelbe Nadelbüschel	Braun-grün	Ziegelrot	Heiß	—
Ononis spinosa	»	†††	Gekrümmte gelbbraune Nadel-büschel	Dunkel-gelb	Gelb	»	Quercitrin? Fig. 2
Parnassia palustris	»	††	Gelbe Krystallbüschel	—	—	—	Gewebe voll brauner gelappter Idioblasten [2]
Phaseolus multiflorus	»	††	Gelbe Sphärite	—	—	—	—

Pimpinella saxifraga	—	—	Mächtige gelbe Säulen mit aufsitzenden Nadeln	—	—	—	—
Polygonum amphibium	Blüte	††	Gelbe Krystallbüschel	Braungrün	Gelborange	Heiß	Ba $(OH)_2$ gelbbraun ungelöst
P. aviculare	»	††	» »	»	»	»	»
Polygonum bistorta	»	†††	Sehr viele gelbe Drusen, aus großen Säulen zusammengesetzt	»	Orange	»	»
P. minus	»	††	Gelbe Sphärite	»	»	»	»
P. viviparum	»	††	» »	»	»	»	»
Reseda lutea	»	††	Gelbbraune Sphärite	Gelbgrün	Dunkelgelb	»	Wohl Luteolin
Thesium montanum	Blüte und Blatt	††††	Voll schöner gelber Nadelbüschel	—	—	—	Fig. 1
Trifolium campestre » *hybridum* » *medium* » *montanum* » *mutabile* » *pallidum* » *pannonicum* » *patens*	Blüte	†††	Voll gelber Nadelbüschel und Sphärite	Dunkelgrün	Orange	Fehling heiß, Ag NO_3 kalt	Vielleicht ein Quercetinmethyläther wie in *Trifolium montanum*
Valeriana sambucifolia		††	Gelbbraune Nadelbüschel	—	—	—	—

[1] Molisch H., Beiträge zur Mikrochemie der Pflanze, 8. Über organische, krystallisierende Stoffe in *Gentiana germanica* Willd. Bericht der Deutschen bot. Ges., 1917, Bd. 35, p. 654—656.

[2] Nach der Salzsäurebehandlung sieht man im Gewebe zahlreiche Idioblasten von merkwürdiger Gestalt braun gefärbt, dazwischen zahlreiche gelbe Nadelbüschel und Sphärite, Fig. 10. Der Inhalt der Idioblasten wurde nicht näher untersucht, scheint aber Gerbstoff zu sein (Eisengrünung).

Jedenfalls wird man aus den Tabellen den Eindruck gewinnen, daß eine große Gruppe von Pflanzenstoffen bisher mikrochemisch nicht greifbar war; sie hat ja auch nur zu oft wegen der Grün-, Braun- oder Schwarzfärbung mit Eisensalz Anlaß zur beliebten Verwechslung mit Gerbstoffen gegeben. So dürfte auch das Flavon in *Aucuba* Czapek[1] zur Verwechslung mit Chlorogensäure verleitet haben, wie schon Freudenberg in einem Brief an Molisch annahm.

Spezialreaktionen.

Schließlich seien noch einige Spezialreaktionen angeführt, die zur näheren Charakteristik mancher Flavone in den wenigen Fällen, wo die anderen Proben nicht eindeutig sind, geeignet erscheinen.

So ist das Saponarin durch die Untersuchungen von Dufour[2] und Barger[3] sehr schön nachweisbar. Denn dieses Glykosid gibt mit Jodpräparaten (Jodwasser, Jodjodkali und Jodtinktur) blauviolette Färbung, die beim Erhitzen verschwindet und beim Abkühlen wiederkehrt. Mit Jodalkohol erhält man auch nicht selten Krystalle, die zu rotvioletten Sternaggregaten oder einem feinen Haarfilz angeordnet sind. So konnte Molisch in einem einzigen Lebermoos (*Madotheca platyphylla*)[4] und Kozlowski[5] in einem Laubmoos (*Mnium cuspidatum*) Saponarin nachweisen. Ich verwendete Jodessigsäure (Jod in Essigsäure) bis zur lichtbraunen Färbung und konnte damit immer und sicher herrliche rotviolette Sternaggregate und den Haarfilz bekommen, der bei Wasserzusatz unter tiefblauer Farbe langsam gelöst wird (Fig. 9).

Das Chrysin aus den Pappelknospen ist wegen des dickflüssigen Harzes schwer zu krystallisieren; übrigens stört auch das reichlich vorhandene Populin und Salicin (farblos und reichlich krystallisiert), siehe Tabelle III.

Freilich ist es so spezifisch, daß es kaum verwechselt werden wird. Seine Eisenfärbung ist braunviolett, also mit anderen Flavonen ein Irrtum nicht möglich. Mit Brom oder Jod erhält man nach Alkoholzusatz am Rande des Präparates leichte hellgelbe Nadeln.

Mit rauchender Salpetersäure entstehen hellrote Krystalle, die in Alkali leicht mit orangegelber Farbe löslich sind. Am leichtesten

---

[1] Czapek F., Zur Kenntnis der silberreduzierenden Zellsubstanzen in Laubblättern. Ber. d. D. bot. Ges., Jg. 1920, p. 246. Vgl. dazu Molisch H., Das Chlorophyllkorn als Reduktionsorgan. Sitzber. d. Akad. d. Wiss. in Wien, Abt. I, Bd. 127, 1918, und Molisch H., Zur Silberreduktion der Chlorophyllkörner. Ber. d. D. bot. Ges., Bd. 39, 1921, H. 4.

[2] L. c.

[3] L. c.

[4] Molisch H., Über das Vorkommen von Saponarin bei einem Lebermoos (*Madotheca platyphylla*). Ber. d. D. bot. Ges., 1911, Bd. 39, p. 487.

[5] Kozlowski M. A., Sur la saponarine chez le *Mnium cuspidatum*. Compt. rend. de l'Acad. des sciences, 1921, p. 429.

und schönsten krystallisiert das Chrysin aus Ammoniak-Alkohol (1 : 1) in leuchtend dunkelgelben Kugelsphäriten, die im polarisierten Licht das dunkle Kreuz geben.

Endlich sind das Apiin und Apigenin, deren farblose bis hellgelbe Nadelbüschel wenig charakteristisch sind, durch die Nitroverbindung gut zu bestimmen. Bei Zusatz von konzentrierter Salpetersäure erhält man sofort im Gewebe eine orangerote Färbung, manchmal auch orangegelbe Nädelchen am Rande des Deckglases.

Es war im vorliegenden hauptsächlich beabsichtigt, eine allgemeine Methodik für den Nachweis und die Identifizierung der Flavone zu geben; die weitere Verbreitung im Pflanzenreich (sie sind viel weiter verbreitet, als man meist annimmt), ihre Verteilung und Wandlung im Organismus sollen auf Grund der bisherigen Erfahrungen in der Folge studiert werden.

Zusammenfassung.

Der mikrochemische Nachweis der Flavone in der Pflanze hat trotz der genauen chemischen Kenntnis dieser Stoffe bisher gefehlt.

Es ist nun gelungen, eine einheitliche Methode zur Krystallisation der ganzen Körperklasse auszuarbeiten. Die Halogensäuren, besonders Salzsäure, scheiden, wenn man sie unter dem Sublimationsring bei zirka 40° Wärme auf flavonhaltige Gewebsstückchen einwirken läßt, diese Stoffe lokalisiert in schön krystallisierter Form ab.

Die Probe gelingt nicht nur an frischen, sondern auch trockenen Pflanzenteilen aus Herbarmaterial oder Drogen.

Die so krystallisierten Körper konnten durch ihre Löslichkeitsverhältnisse als Flavone bestimmt und durch spezielle Reaktionen, Färbung mit Eisenchlorid, Bariumhydroxyd und Bleiacetat sowie durch die Reduktionsproben mit Fehling'scher Lösung und ammoniakalischem Silbernitrat zu den einzelnen Flavonen eingeteilt werden.

Mit dieser Methodik wurden die genau bekannten Flavone in der Pflanze identifiziert, in allen Pflanzen mit wenig bekannten Flavonen diese dargestellt und auch in vielen Pflanzen solche neu gefunden (von ungefähr 100 untersuchten in 37).

Außerdem wurden für einige Flavone gut brauchbare Spezialreaktionen angegeben. Damit ist die Möglichkeit gegeben, diese weit verbreitete Gruppe von Pflanzenstoffen histochemisch zu verfolgen, zu bestimmen und die vielfachen Verwechslungen mit anderen Stoffen, besonders Gerbstoffen, zu vermeiden.

Figurenerklärung.

Fig. 1. *Thesium montanum*, Blattepidermis mit durch Salzsäuredampf krystallisiertem Flavon. Vergr. 460.

Fig. 2. *Ononis spinosa*, Corolle, HCl, Flavonnadeln, Vergr. 460.

Fig. 3. *Viola tricolor*, Corolle, Salzsäuredampf, Violaquercitrinkrystalle. Vergr. 225.

Fig. 4. *Viola tricolor*, Corolle, Bromwasserstoff. Flavonkrystalle am Rande des Präparates strauchförmig angeschossen. Vergr. 125.

Fig. 5. Rhamnetinkrystalle in Garben aus den Beeren von *Rhamnus cathartica* mit HCl. Vergr. 460.

Fig. 6. *Cheiranthus Cheiri*, Corollepidermis mit Sphäriten von Quercetin im Gewebe und Nadeln am Rande nach Jodwasserstoffeinwirkung. Vergr. 225.

Fig. 7. Quercitrin, Nadelbüschel aus der Rinde von *Pirus malus* mit Salzsäuredampf. Vergr. 325.

Fig. 8. *Reseda luteola*, Luteolinsphärite und Nadelbüschel in der Corollepidermis mit HCl. Vergr. 125.

Fig. 9. Saponarinkrystalle von *Saponaria officinalis* mit Jodeisessig am Rande des Präparates. Vergr. 285.

Fig. 10. *Parnassia palustris*, Corollepidermis mit Flavonsphäriten und einem Idioblasten (wahrscheinlich mit Gerbstoff), HCl. Vergr. 285.

Für die Anfertigung der Zeichnungen bin ich Herrn Assistenten J. Kisser zu großem Dank verpflichtet.

Klein G.: Histochemischer Nachweis der Flavone.

